

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **04126358 A**

(43) Date of publication of application: **27.04.92**

(51) Int. Cl.

H01M 4/26

C22C 1/00

(21) Application number: **02247705**

(22) Date of filing: **17.09.90**

(71) Applicant: **MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD**

(72) Inventor: **IWAKI TSUTOMU
MORIWAKI YOSHIO
SHINTANI AKIYOSHI
SERI HAJIME**

**(54) MANUFACTURE OF HYDROGEN ABSORBING
ALLOY ELECTRODE FOR ALKALINE BATTERY**

(57) Abstract:

PURPOSE: To improve a charging and discharging characteristic and lengthen the life of an alkaline battery by impregnating hydrogen absorbing mixed powder with a nickel salt solution followed by dipping it into an alkaline solution in which a reducer is added and forming an electrode by using this.

CONSTITUTION: A hydrogen absorbing alloy is crushed followed by being impregnated with nickel salt followed by being dipped into an alkaline solution, in which a reducer such as hydrazine hydrate and sodium boron hydride is added. After washing and drying, this is used to manufacture an electrode. Nickel formed by the reducer in

caustic alkaline is black and amorphous, having extreme activity. Accordingly, it contribute to acceleration of hydrogen absorption to a hydrogen absorbing alloy at the time of charging. Thereby, an alkaline battery can be obtained which has an improved charging and discharging characteristic and a long life.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

198

⑫ 公開特許公報(A)

平4-126358

⑪ Int. Cl.⁵

H 01 M 4/26
C 22 C 1/00

識別記号

Z 8222-4K
C 8928-4K

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)4月27日

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全3頁)

⑭ 発明の名称 アルカリ電池用水素吸蔵合金電極の製造法

⑮ 特 願 平2-247705

⑯ 出 願 平2(1990)9月17日

⑰ 発 明 者	岩 城 勉	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑰ 発 明 者	森 脇 良 夫	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑰ 発 明 者	新 谷 明 美	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑰ 発 明 者	世 利 堅	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑰ 出 願 人	松下電器産業株式会社	大阪府門真市大字門真1006番地	
⑰ 代 理 人	弁理士 小 鍛 治 明	外 2 名	

電 池 分 野					形 状	機 能 分 類 (A) (B)				重要度
S03					Q01D					

明 細 書

1. 発明の名称

アルカリ電池用水素吸蔵合金電極の製造法

2. 特許請求の範囲

(1) 水素吸蔵合金粉末にニッケル塩溶液を含浸後、還元剤を添加したアルカリ溶液中に浸せきし、これを用いて電極とするアルカリ電池用水素吸蔵合金電極の製造法。

(2) 水素吸蔵合金粉末にニッケル塩溶液を含浸後、苛性アルカリ溶液中に浸漬し、ついで還元剤を添加した苛性アルカリ溶液中に浸せきし、これを用いて電極とするアルカリ電池用水素吸蔵合金電極の製造法。

(3) ニッケル塩が硝酸塩、硫酸塩、塩化物である請求項1または2記載のアルカリ電池用水素吸蔵合金電極の製造法。

(4) 還元剤がヒドラジン水和物またはナトリウムボロハイドライドである請求項1または2記載のアルカリ電池用水素吸蔵合金電極の製造法。

(5) アルカリがカセイアルカリ溶液であり、浸

せき温度が60～100℃である請求項1または2記載のアルカリ電池用水素吸蔵合金電極の製造法。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は水素吸蔵合金電極の製造法に関し、特にニッケル-水素蓄電池用などの水素吸蔵合金電極の製造法に関する。

従来の技術

各種の電源として広く使われている蓄電池として鉛蓄電池とアルカリ蓄電池がある。このうちアルカリ蓄電池は高信頼性が期待でき、小形軽量化も可能などの理由で小形電池は各種ポータブル機器用に、大形は産業用として使われてきた。

このアルカリ蓄電池において、正極としては一部空気極や酸化銀極なども取り上げられているがほとんどの場合ニッケル極である。ニッケル極はポケット式から錠結式に代わって特性が向上し、さらに密閉化が可能になるとともに用途も広がった。

一方負極としてはカドミウムの他に亜鉛、鉄、水素などが対象となっている。しかし現在のところカドミウム極が主体である。ところが一層の高エネルギー密度を達成するために金属水素化合物つまり水素吸蔵合金極を使ったニッケル-水素蓄電池が注目され製造法などに多くの提案がされている。

発明が解決しようとする課題

水素吸蔵合金電極の製造法としては水素吸蔵合金粉末を焼結する方式と発泡状、繊維状、パンチングメタルなどの多孔体に充填や塗着する方式のペースト式がある。このうち製造法が簡単なのがペースト式である。水素吸蔵合金はカドミウム極などと同様に電子伝導性を有する点で比較的優れているので非焼結式極の可能性は大きい。すなわち結着剤とともにペースト状とし、これを3次元あるいは2次元構造の多孔性導電板に充填あるいは塗着している。この場合結着剤としてポリビニルアルコールやカルボキシメチルセルロースなどのイオン透過性樹脂やスチレン系ゴムなどが用い

られる。しかし、いずれにしてもとくに充放電サイクルの初期での放電特性や一層の利用率の向上の上で改良の余地がある。

なお水素吸蔵合金粉末の酸化や成型性を改善するために、この表面をニッケルや銅でメッキして表面に多孔性の金属層を形成する技術が知られている。本発明はこのような課題を解決するもので、充放電特性を向上した長寿命のアルカリ電池用水素吸蔵合金電極の製造法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

この課題を解決するため本発明のアルカリ電池用水素吸蔵合金電極の製造法は、水素吸蔵合金を粉砕し、ニッケル塩を含浸液、ヒドラジン水和物やナトリウムボロハイドライド（硼水素化ナトリウム）などの還元剤を添加したアルカリ溶液に浸せきする。水洗、乾燥後これを用いて電極を製造する。または水素吸蔵合金粉末にニッケル塩溶液を含浸後、まずアルカリ溶液中に浸漬し、ついで還元剤を添加したアルカリ溶液中に浸せきし、こ

れを用いて電極とするものである。電極としてはこの水素吸蔵合金に結着剤溶液を加えて混合しペースト状の液とし、これを3次元または2次元構造の多孔性導電板に充填または塗着するものである。

作用

この方法により本発明の水素吸蔵合金電極の製造法は、まず水素吸蔵合金粉末の酸化や成型性を改善するために、メッキによって形成している表面のニッケルや銅などの多孔性の金属層に比べると、この苛性アルカリ中での還元剤により形成するニッケルは、ブラック状でありアモルファス状できわめて活性を有することとなる。したがってメッキの場合の金属層が酸化抑制に効果的であるのに対して本題ではむしろ充電時での水素吸蔵合金への水素の吸蔵の加速に貢献するものと思われる。

また水素吸蔵合金中の不純物を溶出除去できる効果があるアルカリ溶液への浸せきと併用すると不純物除去と充電時での水素吸蔵合金への水素の

吸蔵の加速の両効果が簡単な工程で可能になる。

実施例

以下本発明の一実施例のアルカリ電池用水素吸蔵合金電極の製造法について説明する。水素吸蔵合金としてLaNi₅系合金の一つであるMmNi_{4.5}Mn_{0.5}Al_{0.2}Co_{0.2}を粉砕して360メッシュの篩を通過させた後、まず硫酸ニッケル溶液を還元して得たニッケルを3重量%になるよう加え、十分混合後に65℃の減圧下で乾燥する。乾燥後、まず30重量%のカセイカリ水溶液に80℃4時間浸漬し、ついでこれにヒドラジン1水和物を10重量%加えて60分間浸漬し、水洗乾燥した。

得られた粉末にスチレン系ゴム水性ディスページョンを樹脂分が3.5重量%になるように加えてペーストをつくる。ついでこのペーストを多孔度95%厚さ0.8mmの発泡状ニッケル板に充填して加圧し、減圧下140℃に加熱して容量密度1600mAh/ccの電極を得た。この発泡状ペースト式水素吸蔵合金電極を幅9.9mm、長さ250mmに裁断し、リード板をスポット溶接

により取り付けた。

相手極として公知の発泡状ニッケル板 それに親水処理ポリプロピレン不織布セパレータを用いて密閉形ニッケル—水素電池を構成した。電解液として比重1.25の可性カリ水溶液に15g/lの水酸化リチウムを溶解して用いた。電池は単2型とした。正極に対する負極の計算容量を180%とした。この電池をAとする。

つぎに、比較のために前記水素吸蔵合金を粉砕後ただちにAと同じ結着剤を用いて、以下Aと同じ工程で得られた電池をBとして加えた。

まず初期の放電電圧と容量を比較した。5時間率で容量の130%定電流充電—1.0Aで0.9Vまでの定電流放電を行なったところ、Aは平均電圧は1.20Vであり、放電容量は2サイクル以後ほぼ一定で2.8~2.9Ahであった。ところがBでは、特性が向上してほぼ一定になるまでに4~5サイクルを必要とした。

つぎに両電池それぞれ10セル用い、前記と同じ充放電の条件で寿命特性を比較した。その結果

放電容量が初期の60%にまで劣化するサイクル数が、Aでは1000サイクルでも初期の8.5%以上を示しているのに対して、Bでは1000サイクルで60%以下であった。この結果から明らかなようにAの方が長寿命であった。

発明の効果

以上の実施例の説明で明らかなように本発明のアルカリ電池用水素吸蔵合金電極の製造法によれば、水素吸蔵合金粉末にニッケル塩溶液を含ま後、ヒドラジン水和物などの還元剤を添加したアルカリ溶液中で還元し、得られた水素吸蔵合金粉末を用いて水素吸蔵合金電極を製造することにより、充放電特性を向上した長寿命のアルカリ電池を実現できるアルカリ電池用水素吸蔵合金電極の製造法を提供できる。

代理人の氏名 弁理士 小坂治 明 ほか2名